

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—159459

⑬Int. Cl.²
C 08 L 83/04
C 08 G 77/20

識別記号 ⑭日本分類
25(I) D 81

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)12月17日
7167—4 J
7167—4 J

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑯硬化し得る組成物

ドランド・ウエストブライアー
3612

⑰特 願 昭54—55194

⑱出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
ション

⑲出 願 昭54(1979)5月4日

優先権主張 ⑳1978年6月5日㉑米国(US)
㉒912794

アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド(番地なし)

㉓発 明 者 ゲリー・エドワード・レグロウ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ

㉔代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

硬化し得る組成物

2. 特許請求の範囲

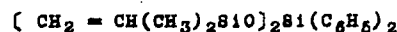
(1) 実質的に、

(a) $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位67ないし85モル%、
及び $CH_2 = CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位33ない
し15モル%を含有する有機ポリシロキサン
であつて、しかも1分子当たり平均少くとも
8個のケイ素原子を有する前記有機ポリ
シロキサンと、

(b) 前記(a)に対する、水素化ケイ素含有ポリシ
ロキサン交差結合剤であつて、しかも前記
(a)及び下記(d)中に存在する $CH_2 = CHSi-$ の
1モル当たり水素化ケイ素約0.9ないし約
1.1モルを供給するのに十分な量において
存在する該(b)と、

(c) 該水素化ケイ素と $CH_2 = CHSi-$ との反応
に対し触媒作用をするのに十分な量の白金
触媒と、

(d) 式：



を有する反応性希釈剤、

との混合物より成る改良された硬化し得る組成物。

(2) (a)、(b)及び(d)の合計重量100万部当り、白
金少くとも0.1重量部を供給するのに十分な量で
白金触媒(c)が存在する特許請求の範囲第1項記載
の硬化し得る組成物。

(3) (a)及び(d)中における $CH_2 = CHSi-$ の1モル当
り水素化ケイ素約1.0モルを供給するのに十分な
量で(b)が存在する特許請求の範囲第1項記載の硬
化し得る組成物。

(4) (d)が(a)の存在量を基準にして20ないし50
重量部の量で存在する特許請求の範囲第1項記載
の硬化し得る組成物。

(5) (d)の存在量が25部であり、かつ(a)が75部
存在する特許請求の範囲第4項に記載の硬化し得
る組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は反応性希釈剤を含有する、硬化し得る

有機ポリシロキサン樹脂に関する。

置換有機基がメチル、フェニル、ビニル及び(または)これらと類似の有機基である有機ポリシロキサン樹脂は周知である。これらの物質は、ケイ素上の、過酸化物触媒作用を受けたビニル基、またはケイ素上のアルケニル基に対する、白金触媒作用された水素化ケイ素付加によるような種々の機構を通じて硬化する。これら有機ポリシロキサン樹脂の粘り強さ、及び高温における強度の保持のような性質がそれらを注型用樹脂としての応用に有用ならしめている。

注型用に有用な樹脂は5.0ないし200 Pa・sまたはそれ以上の程度の高粘性を有するものである。これらの樹脂は所望の強度を有するとはいえ、一つの重大な欠点を有する。それら樹脂は、その高粘性の故に使用に当つて取扱いが極めて困難である。すなわち、それら樹脂は所定の型に注型する際に速やかに注入されず、かつ流れが遅い。

それ故、いかにして該高粘性樹脂を、その望ましい性質にふさわしく使用し、同時に望ましい取

扱い特性を得ることができるかということに関する問題が提起されている。

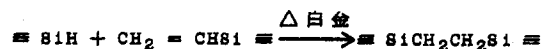
明らかな解決法の一つは該樹脂を溶媒で希釈することである。しかしこの試みは注型用樹脂を硬化するために加熱する際に気泡捕獲(bubble entrapment)を行わなければならないことになる。それはまた注型された樹脂から溶媒を除去するという、時間のかかる工程を設けることにもなる。

取扱い上の問題を解決する最近の試みとしては系内に低分子量交差結合剤を添加することである。例えばクラーク(Clark)は米国特許第2894930号明細書において、1構成要素(one-part)の、硬化し得る注型用樹脂を示し、反応性アルケニル含有樹脂の一部として

$[\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}]_2 \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を使用することを提案している。このものは過酸化物触媒を使用することにより硬化される。これらの物質は1構成要素であること、すなわち全実質的成分を一箱に混合し、かつ該物質を硬化させることなく貯蔵

することができるという利点を有する。これらのものの欠点は、勿論、過酸化物硬化した該1構成要素物質が硬化するのに長時間を要するという点である。

ミンク(Mink)らは米国特許第3,944,519号明細書において硬化方式を、過酸化物硬化したビニルからアルケニル基に対する水素化ケイ素付加の白金触媒作用、すなわち



に変えることによつて上記樹脂の硬化速度を増加することにより、上記後者の問題を克服している。すなわちミンクらはビニル含有ポリシロキサン樹脂中において低分子量(低粘性)水素化ケイ素交差結合剤の有機ポリシロキサンを使用して、該ビニルシロキサン樹脂の硬化速度を高め、また粘性を減少させて、それを容易に取扱うことができるようにしたのである。上記特許明細書は特定の水素化ケイ素含有交差結合剤のみが有効であることを教示しており、低分子量のビニル含有希釈剤の使

用については、該明細書中に示され、または提案されていない。

今回特定の低分子量のビニル含有希釈剤を添加することにより、高粘性の注型用樹脂の望ましい機械的性質を犠牲にすることなく該注型用樹脂をより低粘性ならしめ得ることを発見した。

本発明は、(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 67ないし85モル%及び $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{1/2}$ 単位 33ないし5モル%を含有する有機ポリシロキサンであつて、しかも/分子当り平均少くとも8個のケイ素原子を有するものと；(b) 前記(a)に対する、水素化ケイ素含有交差結合剤であつて、しかも前記(a)及び下記(d)中に存在する $\text{CH}_2 = \text{CHSi}$ の/モル当り、水素化ケイ素約0.9ないし1.1モルを供給するのに十分な量において存在するものと；(c) 水素化ケイ素と $\text{CH}_2 = \text{CHSi}$ との反応に対して触媒作用をするのに十分な量の白金触媒との混合物より実質的に成り；式：

$[\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}]_2 \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を有する反応性希釈剤(d)を添加することを特徴とする改良をし

た、改良された硬化し得る組成物より成る。

本発明において該有機ポリシロキサン樹脂(a)は基礎樹脂である。この樹脂(a)の臨界的特徴は、硬化された組成物に望ましい機械的強度を与えるのに十分に高い粘性を有することである。樹脂(a)は、上記に開いたミントラにより述べられたものと本質的に同一であり、67ないし85モル分の範囲におけるモノフェニルシロキシ単位と、33ないし75モル分の範囲におけるジメチルビニルシロキシ単位とより成るものである。好ましくは、樹脂(a)はモノフェニルシロキシ単位75モル分と、ジメチルビニルシロキシ単位25モル分とより成るものである。

この樹脂は、対応するクロシランまたはアルコキシシランの慣用の加水分解及び縮合技術により容易に製造される。樹脂(a)の分子量に対しては、いかなる上限も存在しないように思われるけれど、該樹脂は1分子当たり少くとも8個のケイ素原子を有する重合度を持つべきである。これは最終製品における適切な物理的強度を保証するためである。

製造することができる。

白金触媒(c)は、白金金属を微粉化して、種々の担体上の白金としたものから、ヘキサクロロ白金(IV)酸(第二塩化白金酸)及び錯白金化合物に至るまでの範囲の任意の周知形態の触媒白金でよい。少量の溶媒中の第二塩化白金酸または $[(R_3P)_2PtCl]_2$ (式中Rはメチル、エチル、プロピルまたはブチルである)が好ましい。

成分(a)、(b)及び(d)の合計の100万重量部当り、白金少くとも0.1重量部が存在すべきであり、100万部当り、Pt 1〜20部が好ましい。

本発明の特徴である成分は成分(d)すなわちビニル含有シロキサン希釈剤

$[CH_2=CH(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ である。

この希釈剤(d)と成分(a)とを、(d)対(a)の比20/80ないし50/50において混合すると、最大粘度約2.5 Pa·sを有する無溶剤物質が生成する。好ましい比は(d)25部対(a)75部である。この特定物質は多くの類似物質の中で本発明に有効であつた唯一のものである。 $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ は余

また樹脂(a)は、例えばアルカリ縮合触媒により処理して該樹脂中のシラノール含量を減少させることもできる。

水素化ケイ素含有シロキサン(b)は該硬化し得る組成物中において交差縮合剤及び硬化剤としての役目をする。この物質は、共存することができ、かつ該硬化する組成物に望ましい性質を与える任意の水素化ケイ素含有シランまたはシロキサンでよい。この物質は例えば前記ミントラの特許明細書第2欄、第23〜25行に見出される重合体、または $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ もしくは $[H(CH_3)_2SiO]_3SiC_6H_5$ でよい。該交差縮合剤は1分子当たり少くとも2個のケイ素原子を有しなければならない。該硬化し得る組成物中において、アルケニル基/モル当り水素化ケイ素0.9ないし1.1モルを与えるのに十分な(b)が存在しなければならない。最良の結果に対して好ましいのは水素化ケイ素/モル対アルケニル/モルの比である。交差縮合剤(b)は、例えば対応するシラン類の加水分解のような当業者に公知の慣用の技術により

りにも揮発性に過ぎ、一万

$[(C_6H_5)(CH_3)(CH_2=CH)Si]_2O$ 及び

$[CH_2=CH(CH_3)_2SiO]_2SiCH_3(C_6H_5)$ は非揮発性ではあるけれど該硬化された樹脂の機械的性質を低下させた。この物質は上記成分(b)に対して示したものと同一の方法により容易に製造される。

一般的に2成分系に対しては成分(a)を、少量の基礎樹脂(a)及び硬化に必要な触媒と共に1包装(package)に混合する。残りの基礎樹脂(a)及び交差縮合剤(b)を共に混合し、第2の包装を形成する。これらの個々の材料を混合する手段及び態様は、それら材料が均質である限り臨界的ではない。上記2つの包装は、それらを使用する適当な時間に混和して所定の場所に注型することができる。この組成物は加熱すると直ちに硬化する。他の物質を該組成物と混合すべき場合には、全組成物の最終混合時にそれら物質を添加するよりも、それぞれの包装に、それらの調製中に混入すべきである。本発明の樹脂組成物中に混入させることができる、他の物質はガラス繊維、微粉砕シリカ、破

砕石英、粉末ガラス、アスベスト、タルク、カーボンブラック、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウムまたはそれらの混合物のような慣用の充てん剤である。また顔料、染料、酸化防止剤、硬化抑制剤及び離型剤もそれら物質に包含される。

該硬化し得る組成物は、任意の慣用の態様で注型または含浸に使用することができる。

成分(a)、(b)、(c)及び(d)は任意の上記の所望の添加剤と共に混合し、しかも均質に混合することができる。次いで該組成物を所望の形状に構成し、通常には例えば100〜150℃のような昇温された温度において硬化させる。取る場合には、硬化された材料を例えば200℃までの昇温された温度において二次硬化することが望ましいことがある。

下記の実施例は従来技術における執行方式と比較するためのものであり、これら実施例は特許請求の範囲に記載の本発明を限定するものではない。
実施例1

モノフェニルシロキシ単位75モル%とビニル

であり、第二の構成要素は成分(a)と、触媒と、担体としての少量の成分(a)とであつた。該第一の構成要素対第二の構成要素の比は10:1であつた結果を下記第II表に示す。

実施例2

本実施例は従来技術の希釈剤(ϕViMeSi)₂Oと本発明の希釈剤との比較を説明するものである。従来技術の希釈剤の量を増加させるにつれて、得られる樹脂の曲げ強さ(flex strength)は低下する。希釈剤を増加させれば粘度が減少して基礎樹脂を容易に取扱うことができる。

第III表の実験7、8及び9は反応性希釈剤としての(ϕViMeSi)₂Oの使用を示す。上式中において ϕ はC₆H₅-であり、ViはCH₂=CH-であり、かつMeはCH₃-である。再び2構成要素組成物を製造したが、この場合第一の構成要素は基礎樹脂(a)と交差結合剤(b)とであり、第二の構成要素は(ϕViMeSi)₂Oと、触媒と、担体としての成分(a)の少量とであつた。該第一の構成要素対第二の構成要素の比は10:1であつた。触媒

ジメチルシロキシ単位25モル%とより成る基礎樹脂を製造し、「A」と命名した。「B」、「C」及び「D」と命名した種々のタイプの交差結合剤を製造し、下記第I表に示す量で慣用の技術によりAと混合した。BとAとの混合物は下記第II表、中央欄における前記ミントラの米国特許

第3,944,519号明細書に示される従来技術の例である。Bは[$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$]₂Si(C₆H₅)₂であり、Cは[$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$]₃SiC₆H₅であり、かつDはジフェニルシロキシ単位35モル%と、HCH₃SiO単位55モル%と、(CH₃)₃SiO_{1/2}単位10モル%とである。触媒はトルエン中における1%[(C₄H₉)₃P]₂PtCl₂であつた。実験1、2及び3は本発明の範囲外であり、従来技術を示す。

実験4、5及び6は本発明を説明するものであり、かつ(d)、

(CH₂=CH(CH₃)₂SiO)₂Si(C₆H₅)₂の添加の効果を示す。2構成要素組成物を製造した。この場合第一の構成要素は基礎樹脂(a)と交差結合剤(b)と

は前記実施例1に使用したものと同一であつた。

第 I 表

実験 番号	精成 要素 A	精成 要素 B	精成 要素 C	精成 要素 D	触媒 ppm	未硬化時 25℃における 粘度 Pa·s	硬化時 曲げ強さ psi	硬化時 正接 モジュラス psi × 10 ⁵	硬化時 正割 モジュラス psi × 10 ⁵	正接/正割 比
1	74.3	25.7			10	3.0	5500	1.25	0.163	7.67
2	81.4		18.6		10	3.0	7500	1.40	0.50	2.80
3	70			30	10	>40.0	7500	1.54	0.85	1.81

第 II 表

実験 番号	全精成 要素 A	全精成 要素 B	全精成 要素 C	全精成 要素 D	精成要 素成分 (d)	触媒 ppm	第一精成要素の 25℃における 粘度、Pa·s	硬化時 曲げ強さ psi	硬化時正接 モジュラス psi × 10 ⁵	硬化時正割 モジュラス psi × 10 ⁵	正接/正割 比
4	78.3	29.2			2.5	10	5.0	3255	0.933	0.128	7.29
5	86.2		21.3		2.5	10	2.0	6133	1.27	0.428	2.97
6	74			33.5	2.5	10	5.0	7543	1.72	1.01	1.69

第 五 表

実験 番号	全構成 要素 A	全構成 要素 B	全構成要素 (ϕViMeSi) ₂ O	触媒 ppm	25°Cにおける 第一構成要素の 粘度、Pa·s	25°Cにおける 全成分の粘度 Pa·s	硬化時 曲げ強さ psi	硬化時正接 モジュラス psi × 10 ⁵	硬化時正割 モジュラス psi × 10 ⁵	正接/正割 比
7	79.2	29.2	1.67	10	3.3	17.8*	3434	.796	.128	6.2
8	76.6	30.2	3.33	10	2.1	.48	1667	.259	.129	2.00
9	74.0	31.0	5.00	10	水で希釈	水で希釈	549	.042	----	----

* 取扱いに不適当

K 図面の簡単な説明

添付図面は樹脂中における (ϕViMeSi)₂O 種々の量の効果を表すグラフ図である。

樹脂中における種々の量の
(ϕViMeSi)₂O 液の効果

代理人 浅 村 晴
外 4 名

